

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53823

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	L G E			
// B 3 2 B 27/30		D 8115-4F		
(C 0 8 L 27/18				
77:00)				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-203381

(22) 出願日 平成5年(1993)8月17日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 出口 隆一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、優れた物性と、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との双方に対する優れた接着性能を持つ樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリアミド樹脂10～50重量%と、

(B) テトラフルオロエチレンとエチレンに基づく単位からなる共重合体90～50重量%とからなる、ポリアミド樹脂およびフッ素樹脂の双方に対する接着性を有する樹脂組成物。

(2)

特開平7-53823

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂5～50重量%と、(B) テトラフルオロエチレンとエチレンに基づく単位からなる共重合体95～50重量%とからなる、ポリアミド樹脂およびフッ素樹脂に接着性を有する樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、ポリアミド11、ポリアミド12およびポリアミド12・12からなる群から選ばれたポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項第1項の樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 成分がNブチルベンゼンスルホン酸アミド、2-エチル-p-ヒドロキシベンゾエート等の可塑剤を含むことを特徴とする請求項第1項の樹脂組成物。

【請求項4】 内層、接着層、外層の少なくとも3層からなる樹脂多層チューブであって、内層がフッ素樹脂、外層がポリアミド樹脂、接着層が請求項1～3項の樹脂組成物である多層チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた物性と、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との両方に優れた接着性能を持つフッ素樹脂とポリアミド樹脂を含むブレンド樹脂組成物に関するものである。また、この組成物を一層にもつ、ガソリン、アルコール、酸等に対する耐薬品性や透過防止性、チューブとしての柔軟性、耐衝撃性等に優れた性質を持つ樹脂多層チューブに関するものである。

【0002】

【従来技術及びその問題点】ポリアミド樹脂は諸特性のバランスのとれた材料であり、特に高強度、靱性、耐疲労強度、耐摩擦・摩耗性、加工性等に特徴を有し、自動車部品、電気部品、一般機械部品等多くの用途に使用されている。可塑剤を含有した柔軟ポリアミドは自動車、自動機械、ロボット等のチューブ、ホースインナーチューブ等として広く応用されている。しかしながら通常の一般用途のチューブより過酷な使用用途においてはその要求特性を満たしていない。例えば、自動車用フューエルチューブにおいては公害上の問題から要求されているガソリンまたはアルコール配合ガソリン燃料透過防止性に対しては十分ではない。さらに、サワー化したガソリンに対しても耐性が充分なものではなかった。

【0003】一方、ETFE共重合体は、耐薬品性・柔軟性・耐低温衝撃性・難燃性に優れた各種用途に使用されてきた。しかし、テトラフルオロエチレンとエチレンに基づく単位からなる共重合体（以下ETFE共重合体という）は、材料コストが高くまた、成形性が良くないためにチューブ等の成形品にした場合非常にコスト高なものとなり一般的に使用が制限されてきた。

【0004】そこで、ポリアミド樹脂およびフッ素樹脂の改良および価格改善のために、種々の樹脂とのポリマ

2

ーブレードおよび積層体の製造検討もなされてきた。

【0005】しかし、ポリアミド樹脂とフッ素樹脂の積層体を製造するにあたっては、ポリアミド樹脂とフッ素樹脂の間に相溶性・接着性がないためそのまま共押出成形しても、接着力が全く無く、使用中に層剥離が生じチューブ閉塞等種々の問題が発生する可能性があった。

【0006】そこで、この問題を解決するために種々の検討がなされ、例えば、特開平5-8353号公報にはフッ素樹脂とポリアミド樹脂との多層チューブを製造するにあたり、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との両層の分子間に、放射線照射し、架橋構造を導入することによって接着力を高めようとする特許が提案されている。

【0007】しかし、この方法でも、放射線照射用の装置が必要であり、また、製造工程も通常の共押出成形よりも2～3以上の工程が必要であり、やはりコストの高いものになっていた。

【0008】

【発明の目的】本発明の目的は、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との双方に対して優れた接着性を持ち、しかも優れた物性を有する組成物を提供することにある。また、この組成物を一層にもつ、ガソリン、アルコール、酸等に対する耐薬品性や透過防止性、チューブとしての柔軟性、耐衝撃性等に優れた性質を持つチューブを提出することであり、具体的には、内層がフッ素樹脂、接着層が優れた物性と、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との双方に対する優れた接着性能を持つフッ素樹脂とポリアミド樹脂を含む樹脂組成物、外層がポリアミド樹脂のすくなくとも3層からなる樹脂多層チューブを提供することにある。

【0009】

【問題点を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明においては、ポリアミド樹脂、ETFE共重合体とからなる樹脂組成物を製造し、ポリアミド樹脂およびフッ素樹脂の双方に対する接着性を付与させるためのものである。

【0010】本発明で用いるポリアミド樹脂の例としては、熔融成形に優れたものが好ましく、ポリアミド-11、ポリアミド-12、ポリアミド-6、ポリアミド-66、ポリアミド6-10、ポリアミド6-12、ポリアミド12-12、ポリアミドエラストマー等が例示されるが、ETFE共重合体の成形温度の上限である320℃以下に融点あるいは流動点を有するものであれば、特にその組成を限定するものではない。また、あるいは耐衝撃性改良のためNBR等の耐衝撃強度改良剤を添加したものを使用することも可能である。また、耐熱剤・耐候剤・滑剤等を添加してもよい。

【0011】本発明で用いるポリアミド樹脂の含有率は、5～50重量%が適切であり、好ましくは、10～40重量%である。ポリアミド樹脂の含有率が、5重量%以下になるとポリアミド樹脂との接着性が低下し好ま

50

(3)

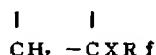
特開平7-53823

3

しくなく、ポリアミド樹脂の含有率が、50重量%以上になると、フッ素樹脂との接着性が低下し好ましくない。

【0012】本発明で用いるETFE共重合体としては、テトラフルオロエチレンに基づく単位、エチレンに基づく単位、およびこれらと共重合可能で共重合体に側鎖を与える含フッ素ビニルモノマーに基づく単位を含んでなる共重合体であり、テトラフルオロエチレンとエチレン単位およびエチレン単位の含有モル比が62:38~90:10であって、含フッ素ビニルモノマーの単位の含有量がテトラフルオロエチレン単位およびエチレンに基づく単位の合計モル数に対して0.1~5モル%であることが好ましい。

【0013】また、本発明で用いられる含フッ素ビニルモノマー単位は、式：



【式中、Xは水素またはフッ素、Rfはフルオロアルキル基をあらわす。】で示される。

【0014】本発明で用いるETFE共重合体の含有率は、50~95重量%が適切であり、好ましくは、60~90重量%である。ETFE共重合体の含有率が50重量%以下になるとフッ素樹脂との接着性が低下し好ましくなく、ETFE共重合体の含有率が95重量%以上になるとポリアミド樹脂との接着性が低下し好ましくない。

【0015】本発明で用いる可塑剤の例としては、Nブチルベンゼンスルホン酸アミド、2-エチル-p-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられ、幾つかの種類を併用することも可能である。

【0016】本発明で用いる可塑剤の含有率としては、0~50重量%が適切であり、好ましくは、0~30重量%である。この可塑剤は、本発明において必須条件ではないがこれを加えることによってポリアミド樹脂とETFE共重合体の相溶性が向上し、低温衝撃性等の物性が向上する。但し、この含有率が50重量%を越えると、ポリアミド樹脂とETFE共重合体双方への接着性が低下し好ましくない。

【0017】本発明のラジカル発生剤の存在下で不飽和カルボン酸もしくは、その無水物と共にポリアミド樹脂とすくなくともETFE共重合体を単軸または、2軸混練機にて混合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法に用いる、ラジカル発生剤の例としては、公知の有機過酸化物、シアノ化合物が挙げられ、好ましい例としては、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、ジtert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。ラジカル発生剤の使用量としては、樹脂100重量部に対して、0.01~2重量部である。配合量が前記下限値より少ない場合には、得られた組成物の接着性・耐衝撃性が十分でなく、配合量が前

4

記上限値より多い場合には、それ以上添加しても接着性・耐衝撃性の向上効果が顕著でなく種々の問題を生じる場合があり好ましくない。

【0018】また本発明に使用される不飽和カルボン酸もしくは、その無水物の好ましい例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、無水ハイミック酸、無水グルタコン酸、フタル酸、無水フタル酸等を例示することができる。

【0019】本発明に利用される不飽和カルボン酸もしくは、その無水物の配合量としては、樹脂100重量部に対して、0.01~2重量部であり、好ましくは、0.02~1重量部である。配合量が、前記下限値より少ない場合には、得られた組成物の接着性・耐衝撃性が十分でなく、配合量が前記上限値より多い場合には、それ以上添加しても接着性・耐衝撃性の向上効果が顕著でなく着色等の種々の問題を生じる場合があり好ましくない。

【0020】本発明の樹脂組成物を用いてポリアミド樹脂およびフッ素樹脂を含む各種の多層構造体の製品を製造することができる。そのなかでも、自動車燃料用チューブとしての用途は、耐衝撃性を含めた色々な優れたチューブ物性を持ちながら、ガソリン及びアルコール含有ガソリンに対する透過防止特性を併せもった優れたチューブを提供することができ、本発明の活用分野として期待が大きい。

【0021】本発明の樹脂多層チューブは、内層がフッ素樹脂、接着層が本発明の樹脂組成物、外層がポリアミド樹脂のすくなくとも3層からなる樹脂多層チューブである。チューブの大きさや各層の厚みは、特に制限されるものではないが、通常外径4mm~15mm、肉厚0.5~2.0mmであり、各層の厚みとしては、フッ素樹脂層が50~500μm、接着層が10~200μm程度が用いられる。また該樹脂多層チューブを構成する樹脂に難燃性、導電性等の諸性能をもたせることができる。あるいはこれら諸性能を有する他の層を加えることもできる。

【0022】このような樹脂多層チューブを製造する方法としては、特に限定するものではないが、層の数、もしくは材料の数の押出機より押し出された熔融樹脂を一つの多層チューブ用ダイスに導入し、ダイス内もしくはダイスを出た直後に接着し、その後通常のチューブ成形と同様の方法で製造してもよい。

【0023】また一旦単層チューブを製造し、その外側もしくは内側にその他の層をコーティングし、多層チューブを製造する方法によってもよい。

【0024】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がそのような実施例の記載によって何等の制約を受けるものではない。また本発明には以下の実施例の他にも本発明の趣旨を逸脱し

(4)

特開平7-53823

6

ない限りにおいて種々なる変更、修正、改良が加え得るものであることが理解されるべきである。

【0025】

【実施例1】内容積0.4m³のガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水0.12m³を入れて真空にし、ジクロロテトラフルオロエタン100kgを入れて槽内温度を15℃に保った。これにCH₂=CFC₂F, H4.5kgおよびシクロヘキサン15ccを仕込み、攪拌下、テトラフルオロエチレン/エチレン混合ガス(モル98:2)を6kg/cm²まで圧入した。次いで、ジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド210gを仕込んで重合を開始した。重合の進行とともに圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/エチレン/CH₂=CFC₂F, H混合ガス(モル比73.2:24.4:2.4)を追加圧入して重合圧力を6kg/cm²に保った。2時間毎に上記パーオキサイド各60gを仕込み、重合を11時間行った。内容物を回収して、7.5kgの白色粉末をえた。

【0026】得られた重合物(以下樹脂(B)とする)

75.0重量%、相対粘度2.45のポリアミド12樹脂(UBEナイロン3024B;宇部興産(株)製、以下樹脂(A)とする)25.0重量%のブレンド率にて181缶に投入し5分間回転混合ブレンドを行った。

【0027】得られた混合物を池貝鉄工(株)製2軸混練機PCM-45にて、シリンダー設定温度240℃回転数150rpm吐出量15kg/hrにて混練し目的の組成物をえた。(以下接着用組成物(C)とする)

【0028】さらに、外層に可塑剤(ベンゼンスルホン酸ブチルアミド)を10%、変性ポリオレフィン(10%添加したポリアミド12樹脂(UBEナイロン3035J12;宇部興産(株)製、以下樹脂(D)とする)、接着層に接着用組成物(C)、内層に樹脂(A)として3層チューブを成形し、次の実験を行った。

【0029】成形装置は3台の押出機を有し、この3台の押出し機から吐出された樹脂をアダプターによって集めチューブ状に成形するダイス、並びにチューブを冷却・寸法制御するサイジングダイ、引取り機等からなるものである。3層チューブは内径6mm、外径8mmで内層、接着層、外層の厚みはそれぞれ0.2mm、0.1mm、0.7mmとした。

【0030】得られた多層チューブに対して次の評価を行った。

①チューブ低温衝撃(-40℃):SAE J844に準ずる

②ガソリン透過性

30cmにカットしたチューブの片端を密栓し、内部に市販ガソリンとメチルアルコールを85対15に混合したアルコールガソリンを入れ、残りの片端も密栓した。その後全体を重量を測定し、試験チューブを60℃のオーブンの中に入れ、重量変化によりアルコールガソリ

ン透過性を測定した。

③接着強度

作成した多層チューブより長手方向に200mm×5mmのテストピースを作成し、剥離強度を測定した。

【0031】

【実施例2】実施例1において樹脂(B)のブレンド率を55.0重量%とし、UBEナイロン3024Bのブレンド率を45.0重量%とした以外は、実施例1と同様にして3層チューブを成形した。

【0032】

【実施例3】実施例1において樹脂(B)のブレンド率を70.0重量%とし、UBEナイロン3024B75.0重量%の代わりに可塑剤(ベンゼンスルホン酸ブチルアミド)を13%添加した相対粘度3.2のポリアミド12樹脂(UBEナイロン3035JU;宇部興産(株)製)30.0重量%を用いた以外は、実施例1と同様にして3層チューブを成形した。可塑剤量は、3.9重量%となる。

【0033】

【実施例4】実施例1において樹脂(B)のブレンド率を64.5重量%とし、ポリアミド樹脂のブレンド率を35.0重量%とし、無水マレイン酸0.45重量%、ter-ブチルヒドロパーオキサイド0.05重量%を加え、181缶に投入し5分間回転混合ブレンドを行った以外は、実施例1と同様にして3層チューブを成形した。

【0034】

【実施例5】実施例3において樹脂(B)のブレンド率を69.5重量%とし、可塑剤13%添加相対粘度3.2のポリアミド12樹脂のブレンド率を30.0重量%のままとし、さらに、無水マレイン酸0.45重量%、ter-ブチルヒドロパーオキサイド0.05重量%を加え、181缶に投入し5分間回転混合ブレンドを行った以外は、実施例3と同様にして3層チューブを成形した。

【0035】

【比較例1】実施例1において樹脂(B)のブレンド率を40.0重量%とし、樹脂(A)のブレンド率を60.0重量%とした以外は実施例1と同様にして3層チューブを成形した。

【0036】

【比較例2】実施例1において樹脂(B)のブレンド率を10.0重量%とし、樹脂(A)のブレンド率を90.0重量%とした以外は実施例1と同様にして3層チューブを成形した。

【0037】

【比較例3】樹脂(D)のみを用い単層チューブを成形し実施例1と同様の評価をおこなった。

【0038】

【比較例4】外層に樹脂(D)を内層に樹脂(B)を用

(5)

特開平7-53823

7

8

い、接着層無しに外層厚み0.8mm内層厚み0.2mmとし、2層チューブを成形し実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1・2に示す。

*【0039】

【表1】

*

項目			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
チューブ構成	外 層		樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)
	接着層	樹脂(B)	75.0	55.0	70.0	64.5
		樹脂(A)	25.0	45.0	26.1	35.0
	重量%	イソシアン酸アミド			3.9	
		無水マレイン酸				0.45
		tert-ブチルペグ-アミン				0.05
	内 層		樹脂(A)	樹脂(A)	樹脂(A)	樹脂(A)
チューブ特性	低温衝撃性	乾燥処理	4/10	2/10	0/10	2/10
		破断数/試料数	6/10	1/10	1/10	0/10
	ガソリン/メタノール透過性 (g/m ² day)		28.5	27.0	20.8	22.8
	接着強度 (kg/5mm)	内層-接着層	0.76	0.11	0.65	0.42
		外層-接着層	0.89	1.33	0.33	0.86

【0040】

【表2】

(6)

特開平7-53823

9

10

項目		実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
チューブ構成	外 層	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)
	接着層	樹脂(B)	69.5	40.0	10.0	単層チューブ
		樹脂(A)	26.1	60.0	90.0	
	重量%	ベンゾスルホンアミド	3.9			
		無水マレイン酸	0.45			
		tert-ブチルイソブチレート	0.05			
	内 層	樹脂(A)	樹脂(A)	樹脂(A)		樹脂(B)
チューブ特性	低温衝撃性	乾熱処理	0/10	0/10	0/10	0/10
	破壊数/試料数	沸水処理	0/10	0/10	0/10	0/10
	ガソリン/メタノール透過性 (g/m ² day)		27.7			>200
	接着強度	内層-接着層	1.05	>5.0	<0.01	-
	(kg/5mm)	外層-接着層	1.77	<0.01	>5.0	-

【0041】

【発明の効果】本発明は、ポリアミド樹脂およびフッ素樹脂の双方に対する接着性を有する樹脂組成物を提供し、内層、接着層、外層の少なくとも3層からなる樹脂多層チューブであって、内層がフッ素樹脂、接着層が本

発明の接着性を有する樹脂組成物、外層がポリアミド樹脂からなる、ガソリン、アルコール、酸等に対する耐薬品性や透過防止性、チューブとしての柔軟性、低温衝撃性に優れた性能を有する樹脂多層チューブを提供することができる。

(7)

特開平7-53823

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】さらに、外層に可塑剤（ベンゼンスルホン酸ブチルアミド）を10%、変性ポリオレフィンを10%添加したポリアミド12樹脂（UBEナイロン303 5J12；宇部興産（株）製、以下樹脂（D）とす

＊る）、接着層に接着用組成物（C）、内層に樹脂（B）として3層チューブを成形し、次の実験を行った。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】

【表1】

＊
第1表

項目			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
チューブ構成	外 層		樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)
	接着層	樹脂(B)	75.0	55.0	70.0	64.5
		樹脂(A)	25.0	45.0	26.1	35.0
		ベンゼンスルホン酸ブチルアミド			3.9	
		無水マレイン酸				0.45
		tert-ブチルホルミル-トリイ				0.05
	内 層		樹脂(B)	樹脂(B)	樹脂(B)	樹脂(B)
チューブ特性	低温衝撃性	乾熱処理	4/10	2/10	0/10	2/10
		破壊数/試料数				
	ガソリン/メタノール透過性 (g/m ² day)	沸水処理	6/10	1/10	1/10	0/10
			28.5	27.0	20.8	22.8
	接着強度 (kg/5mm)	内層-接着層	0.76	0.11	0.65	0.42
		外層-接着層	0.89	1.33	0.33	0.86

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

(8)

特開平7-53823

【補正対象項目名】0040

*【0040】

【補正方法】変更

【表2】

【補正内容】

*
第2表

項目		実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
チューブ構成	外 層	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)	樹脂(D)
	接着層	樹脂(B)	40.0	10.0	単層チューブ	
	樹脂(A)	26.1	60.0	90.0		
	ペンタメチル酸アクリル	3.9				
	無水マレイン酸	0.45				
	tert-ブチルパーオキサイド	0.05				
	内 層	樹脂(B)	樹脂(B)	樹脂(B)		樹脂(B)
チューブ特性	低温衝撃性	乾熱処理	0/10	0/10	0/10	0/10
	破壊数/試料数	沸水処理	0/10	0/10	0/10	0/10
	ガソリン/メタノール透過性 (g/m ² day)		27.7		>200	28.4
	接着強度	内層-接着層	1.05	>5.0	<0.01	-
	(kg/5mm)	外層-接着層	1.77	<0.01	>5.0	-